

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-012612

(43)Date of publication of application : 16.01.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/318
H01L 21/3065
H01L 29/78

(21)Application number : 08-157843

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1996

(72)Inventor : ONISHI TERUTO
IDOTA TAKESHI
NIWA MASAOKI
HARADA YOSHIHISA

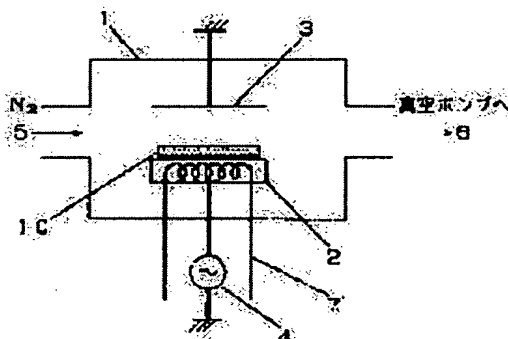
(54) FORMATION OF NITRIDE OXIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming a nitride oxide film not including any impurity with a reduced thermal load on a semiconductor device.

SOLUTION: After a substrate 10 to be a semiconductor device is disposed on a lower electrode 2, nitrogen gas is introduced into a vacuum chamber 1 to produce plasma on the substrate. A lower electrode is water cooled so as not to increase the temperature of the substrate. Then, when high frequency power which generates sheathing voltage is applied on the substrate by using characteristics that the sheathing voltage generated between the substrate 10 and the plasma changes owing to a change in power of a high frequency power supply, a nitrogen radical having nitrogen ion or thermal kinetic energy is incident on the surface of the semiconductor substrate whereby nitrogen atoms of high concentration can be introduced into the substrate surface with the control of processing time.

Thereafter, an oxidization processing is performed with mixture gas of oxygen and hydrogen to form a nitrogen oxide film containing a nitrogen element on the substrate surface.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-12612

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/318		H 0 1 L	21/318 C
	21/3065			21/302 C
	29/78			29/78 3 0 1 G

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-157843

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 6 月 19 日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 大西 照人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 井戸田 健

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 丹羽 正昭

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

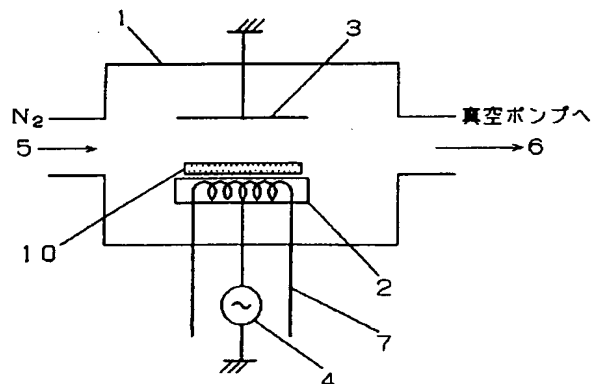
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化酸化膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置上に不純物のない熱的負荷の小さい窒化酸化膜の形成方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 下部電極 2 上に被半導体装置 10 を設置した後、真空チャンバー 1 内に窒素ガス 5 を導入し基板の上にプラズマを発生させる。この時基板温度が上昇しないように下部電極 2 は水冷されている。次に高周波電源 4 のパワーの変化により被半導体装置 10 とプラズマ間に発生するシース電圧が変化する特性を利用して基板にシース電圧が発生する高周波パワーを印加すると、窒素イオン又は熱的運動エネルギーを持った窒素ラジカルが半導体基板表面に入射し、処理時間を制御により高濃度の窒素原子を基板表面に導入できる。この後、酸素と水素の混合ガスで酸化処理をして基板表面に窒素元素を含んだ窒化酸化膜を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】窒素原子を半導体基板上にプラズマドーピングにより導入する第1の工程と、前記第1の工程の後前記半導体基板を酸化して窒化酸化膜を形成する第2の工程とを有する窒化酸化膜の形成方法。

【請求項2】窒素原子を半導体基板上にイオンビーム法により導入する第1の工程と、前記第1の工程の後前記半導体基板を酸化して窒化酸化膜を形成する第2の工程とを有する窒化酸化膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置の容量絶縁膜やゲート絶縁膜として利用される窒化酸化膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高信頼性のゲート絶縁膜として窒化酸化膜が採用されてきている。上記の窒化酸化膜はアンモニア雰囲気での窒化処理と、そのときに同時に導入される水素を除去する目的で行なわれる窒化処理後の再酸化を行う方法（例えば、特公平7-28041）や、 N_2O ガスを利用した直接窒化酸化膜形成の方法（例えば、Z. H. Liu, Y. C. Cheng, 1992 IEDM, p. 625）が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記のようなアンモニアガスを利用した形成方法では、下記に示すような問題点を有している。まず第1に、アンモニア雰囲気での窒化処理を用いた場合では、信頼性に影響を与える水素がどうしても導入されるという問題点を有していた。上記の水素に基づく悪影響について述べると、窒素と結合している水素は結合が弱く水素が容易に脱離してしまい、水素が脱離すると、その部分ではチャージアップが発生してしまうというものである。

【0004】次に N_2O ガスを利用した形成方法では、酸化レートが遅いために、高温で長時間の処理が必要であるという問題点を有していた。これは、 N_2O という物質そのものが熱分解しにくい物質であることに起因する。そして具体的には、窒化と酸化を同時に行なう場合には、 $2\text{nm}/\text{min}$ 程度のレートでしか膜形成が行えず、また導入される窒素の濃度も2%が限界であった。

【0005】そこで、本発明は上記問題点に鑑み、形成された窒化酸化膜に水素の導入がなく、低温で窒化酸化膜を形成できる方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために本発明の窒化酸化膜の形成方法は、窒素原子を半導体基板上に導入する手段と半導体基板を酸化する手段を備え、半導体基板上に窒素原子を導入した後に半導体基板を酸化するという構成を備えたものである。

【0007】そして上記の構成により、導入する窒素の量を任意に制御することができるとともに、低温で窒化酸化膜を形成することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態における窒化酸化膜の形成方法について、図面を参照しながら説明する。

【0009】（実施の形態1）図1は本発明の実施の形態1における窒化酸化膜の形成を行なう装置断面構成図を示すものである。図1において、1は被半導体装置が入る真空チャンバー、2は被半導体装置を設置するための下部電極、3はプラズマを発生させるための上部電極、4はプラズマを発生させるための高周波電源、5は窒素ガスを導入するためのポートである。また、6は真空チャンバー1を排気するためのポートで真空ポンプに接続されている。さらに7は下部電極を冷却するための冷却水配管、10は被半導体装置である。本実施の形態では前述のようにR I Eタイプのプラズマ発生方式を採用した。

【0010】以上のように構成された装置を用いた窒化酸化膜の形成方法について、以下その動作を説明する。

【0011】まず下部電極2上に被半導体装置10を設置し、その後、真空チャンバー1内を排気ポート6を通して真空にひく。次に、真空チャンバー1内に窒素ガス5を導入し、圧力約100 Torr、高周波パワー100Wで基板上にプラズマを発生させる。基板温度が上昇しないように下部電極2は冷却水配管7に流した冷却水により水冷されている。基板温度を室温近傍で制御することは導入された窒素とシリコンとの反応によるシリコン窒化物の形成抑制に効果がある。完全なシリコン窒化物が形成されると次の酸化が抑制されるため、窒化酸化膜を形成するには窒素導入に留めることが必要である（すなわち、窒素を基板内に導入した状態でとどめる）。

【0012】高周波電源4のパワーを変えることにより被半導体装置10とプラズマ間に発生するシース電圧が変わる。この特性を利用して基板に約100Vのシース電圧が発生する高周波パワーを印加すると、約100eVのエネルギーを持った窒素イオンまたは熱的運動エネルギーを持った窒素ラジカルが半導体基板表面に入射する。本実施の形態では約100Wで前記条件を満足することができた。これにより高濃度の窒素原子が処理時間を制御することで基板表面に導入されることとなる

（言い換えれば、処理時間を制御することにより導入される窒素の濃度を制御することが可能である）。その後、酸素と水素の混合ガスで900℃で約5分の酸化処理をすることにより、基板表面に窒素元素を含んだ4nmの酸化膜（窒化酸化膜）を形成する。

【0013】以上のように本実施の形態によれば、窒素をプラズマにより半導体基板に入射（ドーピング）する

3

ことにより窒素濃度を自由に制御でき、窒素酸化膜形成時における熱的負荷を低減することができる。

【0014】（実施の形態2）以下本発明の実施の形態2における窒素酸化膜の形成方法について図面を参照しながら説明する。

【0015】図2は本実施の形態における窒素酸化膜の形成方法の装置の断面構成図を示したものである。図2において、10は被半導体基板、11は窒素イオンを生成、引き出すためのイオン源、12はイオンビーム中の不純物イオンを電磁界的に除去するためのマスセパレータ、13は窒素イオンを所望のエネルギーまで減速するための減速レンズと基板台である。15、16はイオンビームを収束させるためのアインチェルレンズ、17、18はイオンビームラインを真空中にひくためのポートで真空ポンプに接続されている。19は被半導体基板のある処理室とイオン源のあるビーム発生室を分離するためのゲートバルブである。このように、本装置は減速機構を有したイオンビーム装置から構成されている。

【0016】以上のように構成された窒素酸化膜の形成方法について、以下その動作を説明する。

【0017】まず、被処理基板10を所定の場所に設置し、処理室を真空ポート18を通して真空中に引く。このときの真空度は約 10^{-7} Torrである。次に、あらかじめ真空中に引かれていたビーム発生室のイオン源11に窒素ガスを導入する。本イオン源はマイクロ波によるプラズマ発生機構を有しているのでイオン源にマイクロ波を約100Wで導入すると窒素ガスのプラズマが発生する。このとき、イオン源に約20kVの電圧を加え、1stレンズ14を接地するとイオン源内の窒素イオンが約20kVで引き出され、被半導体基板10に向かう。途中のマスセパレータ12により窒素原子と異なる質量を持つイオンは電磁界により軌道を曲げられるために、所望の窒素イオンのみが被半導体基板10に向かうことになる。イオンビームには同電荷のイオンが含まれているために、ビームは発散しようとするが、アインチェルレンズ15、16によりビームが絞られてくる。被半導体基板が設置されている基板台は約19.9kVに昇圧されているために、窒素イオンは約100eVのエネルギーで被半導体基板10に入射することになる。このときの減速電界を最適化し、窒素イオンが半導体基板表面で発散しないように抑制しているのが減速レンズ13である。この方法により窒素ドーピングされた半導体基板が得られる。その後、酸素と水素の混合ガスで900℃で約5分の酸化処理をすることにより、基板表面に窒素元素を含んだ4nmの酸化膜（窒素酸化膜）が形成される。

【0018】本実施の形態におけるイオンビーム法によれば入射エネルギーと入射電流を独立に制御できるため、半導体基板表面の窒素ドーピング深さと濃度につい

4

て所望の量を制御性よく得ることができる。

【0019】以上のように、イオンビームを使用することにより水素などの不純物がなく、窒素濃度の制御性にすぐれた窒素酸化膜を形成することができる。

【0020】なお、実施の形態1において、酸化手段として酸素と水素の混合ガスを用いたが酸素ガスまたは酸素プラズマを用いた酸化でも同様な効果が得られる。また、プラズマ発生としてRIEタイプの装置を用いたが、ECRタイプ、ICPタイプなど別のプラズマ発生手段でも同様な効果が得られる。ただし、各プラズマ発生手段においてイオンの入射エネルギー制御方法が異なるため、実際に適用するにあたってはそれらに対応した最適な制御方法を実施する必要がある。例えば、ECRタイプでは基板バイアス印加する電源が別途必要であるが、プラズマ発生用の電源と独立しているために、窒素イオンの入射エネルギーを独立に制御することが可能になる。

【0021】また、実施の形態2では酸素のイオンビームを用いることで、窒素の導入とその後の酸化を連続して実施することも可能である。さらに、窒素と酸素の2本のビームラインを持つことで同時に入射し、一度に窒素酸化膜を形成することもできる。

【0022】

【発明の効果】以上のように本発明は、まず窒素原子を半導体基板に導入し、その後酸化を行うために不純物の混入が少なく、窒素原子の導入量を任意に制御することができる。また、窒素導入過程が室温付近であるために熱的負荷が小さくてすむ。

【図面の簡単な説明】

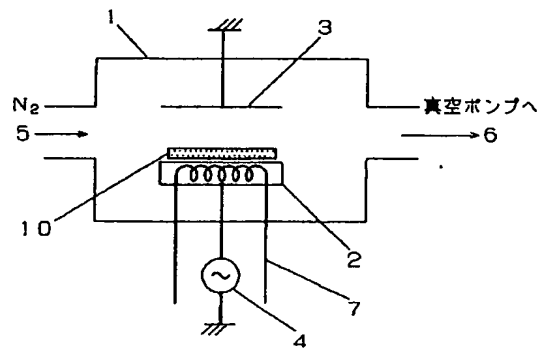
【図1】本発明実施の形態1における窒素酸化膜の形成を行なう装置の断面構成図

【図2】本発明実施の形態2における窒素酸化膜の形成を行なう装置の断面構成図

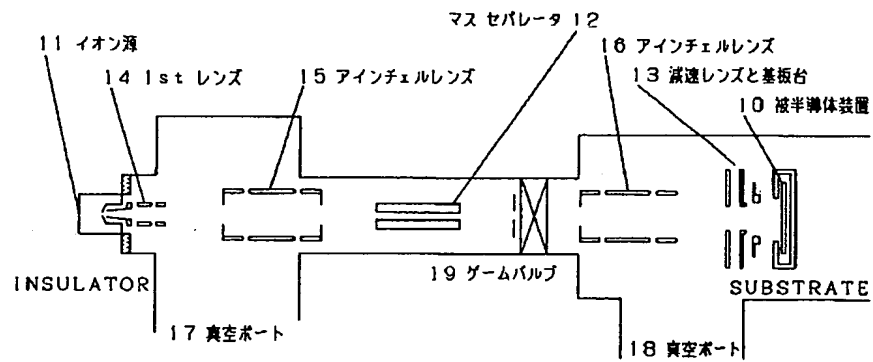
【符号の説明】

- 1 真空チャンバー
- 2 下部電極
- 3 上部電極
- 4 高周波電源
- 5 窒素ガス導入ポート
- 6 排気ポート
- 7 冷却水配管
- 10 被半導体装置
- 11 イオン源
- 12 マスセパレータ
- 13 減速レンズと基板台
- 15, 16 アインチェルレンズ
- 17, 18 真空ポート
- 19 ゲートバルブ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 原田 佳尚
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内